

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-291939

(43)Date of publication of application : 22.12.1986

(51)Int.Cl. C22C 19/03
C04B 37/00
C22C 5/04
C22C 9/00
C22C 19/07
C22C 22/00
C22C 27/06
C22C 38/00

(21)Application number : 60-131190

(71)Applicant : NIPPON DENSO CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1985

(72)Inventor : HOSHIZAKI HIRONORI
SUZUKI HIROBUMI
KAGEYAMA TERUTAKA

(54) METALLIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a metallic compsn. which has good wettability with a ceramic material and is used for joining of ceramics or metallization, etc. by constituting the compsn. of the transition metals of the group consisting of Pt, Pd, etc., and the group consisting of Cr, Mn, etc.

CONSTITUTION: The metallic compsn. is constituted by contg. the 1st transition metal of ≥ 1 among Pt, Pd, Rh, Ir, Ru and Os, the 2nd transition metal of ≥ 1 among Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu and the 3rd element of ≥ 1 among B, C, Si and P according to need. The diffusion of the 2nd transition metal of such compsn. into the ceramic material is accelerated by the catalytic effect of the 1st transition metal by which the wettability of the ceramic material and the metallic compsn. is remarkably improved. The above-mentioned metallic compsn. provide the excellency in the joint strength, heat resistance and electrical conductivity of the joint part in joining of non-oxide ceramics and metal or ceramics to each other and is effective as a brazing filler metal or alloy for metallization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-291939

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月22日

C 22 C 19/03
C 04 B 37/00
C 22 C 5/04
9/00
19/07
22/00
27/06
38/00

7518-4K
7106-4G
7730-4K
6411-4K
7518-4K
6411-4K
6411-4K
7217-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 金属組成物

⑯ 特 願 昭60-131190

⑰ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑱ 発 明 者 星 崎 博 紀 刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者 鈴 木 博 文 刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者 影 山 照 高 刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑲ 出 願 人 日本電装株式会社 刈谷市昭和町1丁目1番地
⑳ 代 理 人 弁理士 岡 部 隆

明 細 書

1. 発明の名称

金属組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくともPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osとで構成される第1の遷移金属群から選ばれた1以上の金属と、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuとで構成される第2の遷移金属群から選ばれた1以上の金属とを含んでなる金属組成物。

(2) 前記第1の遷移金属群より選ばれた金属の含有量が2～70mol%、前記第2の遷移金属群より選ばれた金属の含有量が30～98mol%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属組成物。

(3) 少なくともPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osとで構成される第1の遷移金属群から選ばれた1以上の金属と、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuとで構成される第2の遷移金属群から選

ばれた1以上の金属と、B、C、Si、Pとで構成される第3の元素群から選ばれた1以上の元素を含んでなる金属組成物。

(4) 前記第1の遷移金属群より選ばれた金属の含有量が2～70mol%、前記第2の遷移金属群より選ばれた金属の含有量が30～98mol%、前記第3の元素群の元素の含有量が1～30mol%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の金属組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば非酸化物セラミックと金属または非酸化物セラミックどうしの接合用ロー材あるいは非酸化物セラミックのメタライズ用金属等に用いられて有効な金属組成物に関しセラミックターボロータとシャフトの接合、セラミックヒータと電極との接合等に好適に用いられるものである。

(従来の技術)

一般にセラミックスは金属に比べ強度、耐熱性、耐蝕性にすぐれ、なかでも窒化ケイ素、炭化ケイ素等をはじめとする非酸化物系セラミックは上記特性に加えて耐熱衝撃性も高いために近年その応用が広く期待されている。しかし、セラミックは金属に比べ加工が困難であり、セラミック応用部品であっても金属でよい部分は加工性にすぐれた安価な金属とし、セラミック部材との接合によってセラミック応用部品を構成するのが有利であり、また非酸化物系セラミックのなかには電気ヒータとしての用途も広く、その場合は金属型電極との接合が不可欠となる。

一般に上記のような金属とセラミックの接合はセラミック材の耐熱性、強度等の特性を生かした場所に使用されるため、接合部には高い耐熱性、接合強度、またヒータの場合は良好な導電性が要求される。

従来この種のセラミックと金属の接合には、例えば特開昭59-111983号公報に開示され

ている如く銀を主成分とし、それに銅等を加えた合金組成物によって、ロー付けやセラミックのメタライズを行う方法が一般に用いられていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上記の金属組成物にあつては、セラミックス材料との濡れ性が悪いためにセラミックスと金属組成物との接合面の接合強度が弱く、強度、耐熱性および導電性が不充分であるという問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明は上記の如き問題点を解決するために少なくともPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osとで構成される第1の遷移金属群から選ばれた1以上の金属と、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuとで構成される第2の遷移金属群から選ばれた1以上の金属とを含んでなる金属組成物を採用するものである。

(作 用)

上記手段によれば、第1の遷移金属の触媒的な作用によりセラミックス材料中への第2の遷移金属の拡散が促進され、セラミック材と金属組成物との濡れ性を大巾に改善することができる。

(発明の効果)

従って本発明によれば、セラミックと金属、またはセラミックどうし接合における接合部の接合強度、耐熱性、導電性にすぐれたロー材やメタライズ用合金を提供できるというすぐれた効果を有する。

(実施例)

以下本発明を図に示す実施例に基づいて説明する。

〔実施例1〕

第1図は本発明の金属組成成分を接合用ロー材として用いた場合の接合構造を説明する断面図で、1は窒化ケイ素(Si₃N₄)、窒化チタン(TiN)

(TiN)を主成分とする非酸化物系セラミック試験片で巾7mm、長さ20mm、厚さ7mmである。この試験片は以下に説明する工程で製作した。

平均粒径0.8μ窒化ケイ素、平均粒径0.5μの窒化チタンの所要量を秤量し、窒化ケイ素41m o 1%、窒化チタン55.4m o 1%の組成の混合粉末を調整した。またこの混合粉末はMgAl₂O₄ 2.2m o 1%、Y₂O₃ 1.4m o 1%の焼結助剤を含む。この混合粉末を溶媒としての水に投入して12時間混合した。このように浸漬混合された混合粉末を乾燥し、造粒した。次に所定の大きさにプレス整形し、その後1750℃で4時間窒素雰囲気中で焼成して焼結体を形成した。

2はセラミック試験片1に接合される被接合金属試験片でコバルト(鉄・コバルト・ニッケル合金)よりなり巾4mm、長さ10mm、厚さ5mmに加工されている。

3は本発明の金属組成物である接合用ロー材でその組成を第1表に示す。Pt、Pd、Ir、Ru、Osとで構成される第1の遷移金属群からは

PtをCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuとで構成される第2の遷移金属群からはNi-Cr（モル比83：17）合金を、そしてB、C、Si、Pからなる第3の元素群からはPを選んで、それぞれの金属粉末モル比を変化させて配合したロー材により前記セラミック試験片1と金属試験片2とを接合したサンプルを8種製作した。

第1表

実施例	第1遷移金属群元素 (mol%)	第2遷移金属群元素 (mol%)	第3元素群元素 (mol%)	最大回転トルク (kg-cm)
組成1	Pt 0	Ni-Cr 83	P 17	× 不明
2	2	81	17	7
3	5	79	16	21
4	15	71	14	33
5	25	62	13	45
6	50	41	9	15
7	70	24	6	5
8	100	0	0	× 不明

その接合方法を以下に説明する。セラミック試

Niロー成分のみでは全く接合は起きず力を加える前に接合面がはがれる。しかしこれにPtを添加していくと接合できるようになり、Pt 2.5 mol%で最大の強度が得られる。さらにPtを添加していくと接合強度が減少し、Pt 70 mol%以上となると再び接合面のはがれが発生した。

次に本発明による効果を原理的に説明する。例えば窒化ケイ素のような非酸化物セラミックは一般に強固な共有結合を持っており、他の物質と接合するためにはこの共有結合を切断しなければ接合材の充分な融合がおこらず、接着強度が上らないということが本発明者らの研究によって明らかになった。本発明においては、第1の遷移金属群から選ばれたPtがまず非酸化物セラミックスの共有結合に対して触媒的に働き、この共有結合を切断する役割りを果たす。次に第2の遷移金属群から選ばれた金属元素であるNi-Crは接合用ロー材金属の母体となり、この金属が共有結合が切れ分解した非酸化物中に拡散し拡散層を形づくる。さらに第3の元素群より選ばれた元素Pはロー材

試験片1と被接合金属2をアセトン中で超音波洗浄した後、粉末を配合した接合用ロー材3を例えば、ホリビニルアルコール（PVA）のような有機バインダでペースト状とし接合面に0.5～1 mg/mm²程度の割合で塗布して第1図のようにセラミック試験片1と接合用ロー材3及び被接合金属2を配置した。その後10⁻⁴ Torr減圧下で1200℃、10分間保持して熱処理を行ないロー材粉末を溶融させると同時に有機バインダを焼失させ接合した。このようにして接合した接合部の強度についてセラミック試験片1を固定し被接合金属2を回転させる方向に力を加えた時の接合面の破断に至る最大回転トルクを測定した結果を第1表の右端の欄に記載した。

実施例の組成1は通常使用されるJISに規定されたBNi-7のニッケルローの配合成分に相当する。組成2～8はPtおよび第2の遷移金属群元素であるNi、Crと第3の元素群の元素であるPのモル分率を変化させて接合試験を行った結果である。表からわかるように組成1の通常の

の融点降下及び金属元素が溶融した時の流動性を増すように、粘度を低下させる働きをする。以上の3者の効果が奏合して第1表のように非酸化物セラミックスと金属の強固な接合を形づくることができる。

第1表の実施例1の組成1で接合が起きないのは、共有結合を切断する触媒の働きをするPtがないためで、このときはセラミックと接合用ロー材は全く濡れず、従って接合は起きない。また実施例1組成8のPtのみではセラミックの一部が分解して濡れは起きるものの、金属との接合を担う母体金属である第2の遷移金属群の金属元素がないためにほとんど接合することができない。本発明では実施例1の組成5のようにPt 2.5 mol%、Ni-Cr 62 mol%、P 13 mol%の組成からなるロー材が最大の接合強度を示した。

本実施例に使用したTiN-Si₃N₄系複合セラミックスは導電性を有し、セラミック発熱体として使用でき、また本発明による接合用ロー材は金属材料を中心に構成されており、導電性を有

する。従って、本発明によるセラミックと金属の接合構造はヒータ電極として使用できる。

次に本発明の金属組成物による接合構造をヒータの電極部に使用した場合の耐熱性及び耐熱衝撃性を測定するために、前記実施例1の組成5と同一の組成のロー材によって同様の接合条件で、第2図のように両端に電極部4aを有する短棒状のヒータ試験片4の電極部に長さ10mm、巾4mm、高さ5mmのコパル製電極5を接合したセラミックヒータを製作した。

第2表は、このようにして製作したヒータ電極部の各種耐久試験結果である。

すなわち初期抵抗 R_A （ヒータ4の両端の電極部4a間の抵抗）、 R_B （ヒータ4の電極部4aと電極5間の抵抗）、 R_C （電極5間の抵抗）に対して№1～№4の各種試験を行い、 R_A 、 R_B 、 R_C の抵抗値の変化を測定することによってこの電極部の耐熱性を調べた結果を示す。ここで№1の試験条件は、800度の炉内に200時間放置するもの、№2はヒータ4に31Aの電流を連続

通電することにより炉打ち雰囲気を800℃にした場合の200時間経過後のもの、№3は常温においてヒータ4に35Aの電流を60秒間通電の後120秒間OFFするサイクルを繰り返した場合の200時間経過後のもの、№4は560℃の炉内で、ヒータ4に38Aの電流を30秒間通電の後150秒間OFFするサイクルを繰り返した場合の200時間経過後のものである。なお№1～№4の実験で雰囲気は大気中である。表より明らかな如く、抵抗値 R_A 、 R_B 、 R_C はほとんど変化しておらず本発明のヒータ電極部の耐熱性及び耐熱衝撃性がきわめて高いことがわかる。これに対して従来より知られている方法には、例えばヒータ電極部にNiペースト焼付後Agローで電極を接合するという方法があるが、このような方法ではいずれの試験においても5～50時間程度ではかれ及び酸化が起き、 R_B 、 R_C 間の抵抗が ∞ となってしまう。

従って本発明は例えばディーゼル機関から排出される排ガス中の炭素微粒子を取り除くディーゼ

ルバティキュレートフィルタの再生用ヒータの電極部の接合に用いられてきわめて有効である。すなわち、この種のヒータには窒化ケイ素と窒化チタンとを含有する非酸化物系セラミックが用いられ、また排気ガスにさらされ非常に高温になる部位に用いられるためである。

(以下余白)

第2表

	試験条件	接合部 温 (℃)	抵抗 R_A (Ω)	抵抗 R_B (Ω)	抵抗 R_C (Ω)
	初 期	—	0.33 ↓ 0.34	0.020 ↓ 0.025	0.23 ↓ 0.24
1	炉内放置試験 雰囲気 800℃ (外部加熱) 耐 久 200Hr	800	0.33 ↓ 0.35	0.022 ↓ 0.028	0.23 ↓ 0.25
2	炉内通電試験 (通電31A連続) 雰囲気 800℃ (ヒータによる 内部加熱) 耐 久 200Hr	800	0.35 ↓ 0.38	0.025 ↓ 0.032	0.26 ↓ 0.28
3	常温ON-OFF 通電試験 (通電35A 60秒ON -120秒OFF) 雰囲気 20℃ 耐 久 200Hr (4000サイクル)	120 ↓ 500	0.33 ↓ 0.35	0.022 ↓ 0.027	0.23 ↓ 0.25
4	炉内ON-OFF 通電試験 (通電38A 30秒ON -150秒OFF) 雰囲気 560℃ 耐 久 200Hr (4000サイクル)	580 ↓ 800	0.34 ↓ 0.36	0.026 ↓ 0.034	0.24 ↓ 0.26

注) 1~4の耐久試験後の抵抗値は、金属表面及びセラミック表面が酸化されているため、表面をわずかに研磨した後に測定した

〔実施例2〕

本発明における第1の遷移金属群より選ばれた金属元素はPtの他にも周期律表第8族、第5、6周期のRu、Rh、Pd、Os、Irでも同様の効果が得られ、第3表は前記実施例1の組成5のPtをRu、Rh、Pd、Os、Irに変えて同様の接合条件で接合した時の接合強度を測定した結果であり、特にPdにおいてPtとほぼ同等の効果が得られることがわかった。

第3表

実施No	第1遷移金属群元素(mol%)	第2遷移金属群元素(mol%)	第3元素群元素(mol%)	最大回転トルク(kg-cm)
No. 9	Ru 25	Ni-Cr 62	P 13	9
10	Rh 25	Ni-Cr 62	P 13	30
11	Pd 25	Ni-Cr 62	P 13	42
12	Os 25	Ni-Cr 62	P 13	8
13	Ir 25	Ni-Cr 62	P 13	17

1の組成5におけるPtとNi-Crの組成比率をかえることなく、第3の元素群の元素の量と種類を変えて接合を行った結果を示す。ロー付温度は表のとおりである。第3の元素群の元素は本発明ではロー材の融点降下と熔融金属の流動性をたかめるといふ二次的な役割を果たしている。第3の元素群の元素が多くなりすぎると強度が低下し、組成23のようにはがれが発生する。また組成20、21よりわかるように、本発明においては、第3表の元素群の元素を欠く場合も、かなりの接合強度を有していることがわかる。

(以下余白) (実施例3)

〔実施例3〕

本発明における第2遷移金属群元素はNi-Cr合金だけでなく、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等の他の遷移金属元素を使用することができ、実施例1の組成5のNi-Crをこれら各金属に置きかえて同様の接合条件で接合し、強度測定した結果が第4表でありFe、Cr等がなかでも有効であることがわかった。

第4表

実施No	第1遷移金属群元素(mol%)	第2遷移金属群元素(mol%)	第3元素群元素(mol%)	最大回転トルク(kg-cm)
No. 14	Pt 25	Cr 62	P 13	38
15	Pt 25	Mn 62	P 13	22
16	Pt 25	Fe 62	P 13	41
17	Pt 25	Co 62	P 13	27
18	Pt 25	Ni 62	P 13	25
19	Pt 25	Cu 62	P 13	19

〔実施例4〕

本発明における第3の元素群の元素はP以外にも、Si、B、Cが利用できる。第5表は実施例

第5表

実施No	第1遷移金属群元素(mol%)	第2遷移金属群元素(mol%)	第3元素群元素(mol%)	接合温度℃	最大回転トルク(kg-cm)
20	Pt 29	Ni-Cr 71	P 0	1200	13
21	29	71	P 0	1350	28
22	20	50	P 30	1200	6
23	17	43	P 40	1200	ハダレ
24	25	62	Si 13	1200	33
25	25	62	B 13	1200	28
26	25	62	C 13	1200	17

本発明は他の非酸化物セラミックスにも適用することができ、第6表は各種非酸化物セラミックスとその非酸化物セラミックと熱膨張係数の近い金属を選んで接合を行った結果を示すもので、第6表に示すよう全般に良好な接合強度を得ることができた。

(以下余白)

第 6 表

実施例	被 接 合 セラミック	被接合金属	第1遷移金 属群元素 (mol%)	第2遷移金 属群元素 (mol%)	第3元素群 元素 (mol%)	接合温度 (℃)	最高回転 トルク (kg-cm)
№ 27	Si ₃ N ₄	W	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	25
28	TiN	コバール	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	50以上
29	SiC	Mo	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	32
30	TiC	コバール	Pt 25	Ni 62	P 13	1200	35
31	WC	W	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	28
32	B ₄ C	コバール	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	15
33	TiB ₂	コバール	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	50以上

〔実施例6〕

本発明は非酸化物セラミックスどうしの接合にも使用することができる。非酸化物セラミックとしてSi₃N₄、SiC、TiN、WC、B₄C、TiCを用い、それらの試験片4および5(巾10mm、長さ30mm、厚さ10mm)を第3図に示すように本発明のロー材3をはさんで配置し、1200℃、0.5時間の条件で接合したサンプルを第4図に示したようにスパン $l=40$ mm、クロスヘッド6の降下速度、0.5mm/分の3点曲げ強度で接合強度の比較を行った。その結果、第7表に示すような良好な結合強度を得ることができ、とりわけSi₃N₄どうしの結合、TiNどうしの結合、TiNとTiCとの結合が良好であった。

(以下余白)

第 7 表

実施例	被 接 合 セラミック 1	被 接 合 セラミック 2	第 1 遷移金 属群元素 (mol%)	第 2 遷移金 属群元素 (mol%)	第 3 元素群 元素 (mol%)	接合温度 (℃)	接合部三点 曲げ強度 (kg/mm ²)
34	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	18
35	SiC	SiC	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	8
36	TiN	TiN	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	20
37	TiN	TiC	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	15
38	Si ₃ N ₄	WC	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	4
39	SiC	B ₄ C	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	3

また本発明の金属組成物では、第 1 遷移金属群、第 2 遷移金属群、第 3 群元素はその周期表上の位置も同一族あるいは周期上の元素が多く、性質も近似しているため、例えば第 2 遷移金属群金属群について Ni-Cr 合金を選んだように、それぞれの群から 2 以上の混合系として選んで用いても同様の効果がある。

(実施例 7)

本発明による合成組成物は、非酸化物セラミックと金属の接合用ロー材としてのみでなく、非酸化物セラミックス上のメタライズ層形成用金属としても有効に使用することができる。従って、本発明による金属で非酸化物セラミックス上にメタライズ層を形成した後、メタライズ温度以下の温度で溶融する別のロー材を用いて、金属を非酸化物セラミックのメタライズ層上にロー付することができる。第 8 表はこのようにして接合した実施例 1 の接合試験片と同様の結合強度を示す。

この場合、試験片では高温強度及び耐酸化性は直接接合した場合に比べて低い融点のロー材を使

用するため劣るものの室温強度においては直接接合した場合よりも高い接合強度が得られることが第 1 表との比較より明らかとなる。

このように非酸化物系セラミックス上へのメタライズ層形成金属として使用できるため、本発明は SiC、AlN といった非酸化物セラミック基板上への導電層形成に応用することができるというすぐれた効果を有する。このような応用に際しても、メタライズ層と基板の接着強度は高いほど望ましく、本発明によるメタライズ金属層の接着強度は他部品の半田付け等に際して特に有利である。

(以下余白)

第 8 表

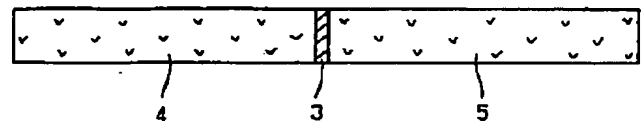
実施 No.	被メタライ ゼーション	第1遷移 金属群元 素(mol%)	第2遷移 金属群元 素(mol%)	第3元素 群元素 (mol%)	メタライ 温度 (℃)	被接合 金属	ロー材	ロー付 温度 (℃)	接合部最 大回転力 (kg-cm)
40	TiN-Si ₃ N ₄	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	コパール	BAg-8	850	38
41	TiN-Si ₃ N ₄	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	コパール	BCuP-1	850	36
42	TiN-Si ₃ N ₄	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	コパール	BAuP-1	1050	35
43	Si ₃ N ₄	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1200	W	BAg-8	850	35
44	AlN	Pt 25	Ni-Cr 62	P 13	1400	W	BAg-8	850	30
45	SiC	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	Mo	BAg-8	850	34
46	B ₄ C	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	コパール	BAg-8	850	28
47	WC	Pt 25	Ni 62	P 13	1000	W	BAg-8	850	33

4. 図面の簡単な説明

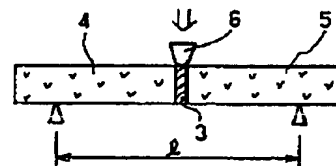
第1図は本発明の金属組成物を用いた接合試験片の構造を説明する模式図、第2図は本発明の金属組成物をヒータの電極接合に使用した時の耐久試験片の構造を説明する模式図、第3図は本発明の他の実施例の接合試験片の構造を説明する模式図、第4図は第3図の試験片の3点曲げ強度試験の方法を説明する模式図である。

3...被合用ロー材

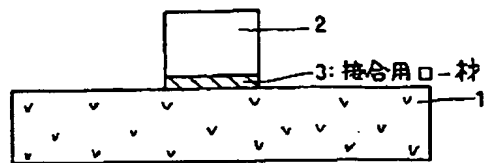
代理人弁理士 岡 部 隆



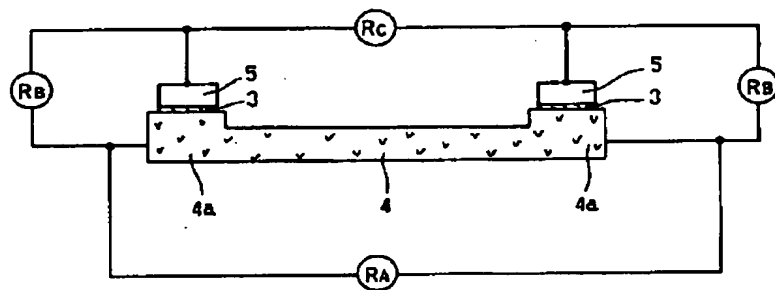
第 3 図



第 4 図



第 1 図



第 2 図